



昭和47年12月19日

① 日本国特許庁

# 公開特許公報

① 特開昭 49-85187

③ 公開日 昭49.(1974)8.15

② 特願昭 47-128952

④ 出願日 昭47.(1972)4.3

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6779 45

26B E 111

6424 45

26B E 311

7215 45

26B A 14

6363 37

25D H 501.22

特許 (特許法第44条第1項の規定による特許出願)

昭和47年12月19日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿 昭和47年12月18日 発出

## 1. 発明の名称

ポリエチレン樹脂粒子の製造方法

## 2. 原特許出願の表示

昭和47年特許第33285号

## 3. 発明者

住所 奈良市中堂原一丁目4162番地  
E-14-303号  
氏名 伊藤 信吉 (他1名)

## 4. 特許出願人

郵便番号 630  
住所 奈良市南宮町一丁目25番地  
名称 新水化成工業株式会社  
代表者 菅 本 正 通

## 5. 添付書類の目録

① 特許請求の範囲 (20頁)

② 明細書

1 通  
1 通

明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエチレン樹脂粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

水性媒質中にポリエチレン樹脂粒子を分散せしめて懸濁液となし、該懸濁液中に前記粒子に対して30乃至100重量%のステレン系単量体及び該単量体を重合せしめる触媒とを加えて前記単量体を重合せしめることを特徴とするポリエチレン樹脂粒子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエチレン樹脂粒子の製造方法に関するものであり、更に詳しくはポリエチレン樹脂粒子に発泡剤を加えて発泡性ポリエチレン樹脂粒子となし、該粒子を加熱して予備発泡粒子せしめた後、該粒子を閉鎖し得るが貫通し得ない圧力内に充填し更に加熱することにより任意の成形体を得る際に、高倍率に予備発泡することができ及び成形性の極めて優れた発泡性ポリエチレン樹脂

粒子に造するポリエチレン樹脂粒子の製造方法に関するものである。

高倍率に予備発泡することのできる発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得ようとするには、ポリエチレン樹脂粒子中に易揮発性脂肪族炭化水素から成る発泡剤、例えばn-ブタン、i-ブタン、iso-ブタン、シクロロジフルオロメタン等を含有させることが必要である。しかしながらポリエチレン樹脂はガス透過性が大いため、前記粒子中に前記発泡剤を含有せしめた当初においても高倍率に予備発泡せしめることが難しく、さらに時間の経過と共に発泡剤が散逸し、予備発泡倍率が著しく低下する。例えば発泡剤を含有せしめた当初は高倍率で20倍に発泡した予備発泡粒子が得られるが、24時間経過すると数倍以下のものしか得られないのである。したがって、発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する際に用いられる、例えば水性媒質中にポリスチレン樹脂粒子を懸濁せしめ、これに少量の前記粒子を溶解せしめる溶剤とを加えて前記粒子中に発泡剤を含有せしめる方

法及び押出装置内でポリステレン樹脂粒子と発泡剤とを溶融混練した後、細状体に押出し直ちに冷却切断する方法、等の種々の方法を単に採用することができないのである。

発泡性ポリエチレン樹脂粒子の可塑化された温度における、即ち発泡時における粘弾性の調節及び発泡性ポリエチレン樹脂粒子中に含まれている易揮発性脂肪族炭化水素から成る発泡剤の散逸を防止する手段として、ポリエチレン樹脂を架橋する方法が提案されている。即ち発泡剤を種々の手段を講じて含有せしめた後直ちに放射して架橋せしめる方法及び特公昭45-32622号公報に開示されている発泡剤の含浸と架橋とを溶融液中で同時に行う方法等が公知である。かかる方法によつて得られた架橋された発泡性ポリエチレン樹脂粒子は、発泡剤の散逸をある程度改善されたものであるが、架橋されたことにより耐熱温度（軟化温度）が上昇し、予備発泡するに際し、及び成形する際の加熱温度を高く、及び加熱時間を長くすることを要し、又二次発泡力が弱いので十分に

各粒子が融着せず、したがって粗悪な成形体しか得られない欠点があった。

このような欠点を改良するためにさらに特公昭45-32623号公報による方法が提案された。この方法によればポリエチレン樹脂粒子中にポリステレン樹脂が均一に含まれたものとされているため発泡剤の散逸を防止することのできる効果を有するものであるが、ポリエチレン樹脂粒子の架橋とステレン単量体の重合と、さらに発泡剤の含浸とを同時に行うため、発泡剤により粘度低下をきたし、これがため重合に長時間を要し、これを防ぐにはポリエチレン樹脂粒子に対するステレン系単量体の使用量を20重量%以下に制限され、又ポリエチレン樹脂粒子中で生成したポリステレン樹脂は上記粘度低下に基き低重合度のものを多く含むものであるから、発泡剤の気泡が不均一になつたり、二次発泡力が劣り、したがって成形性の悪いものになる。又常温常圧で気体状のn-プロパン、n-ブタン、ジクロロテトラフルオロメタン等の発泡剤を使用するとき高圧になり高圧

オートクレーブを必要として経済的でない。更にポリエチレン樹脂自体を架橋するものであるから及びステレン単量体が20%以下に制限されているため必然的に高温成形することを要し、融着の優れた成形体を得ることは困難である等の欠点を有していた。

以上の種々の欠点に鑑み本発明者等は、発泡剤の散逸を防止し従来の発泡性ポリステレン樹脂粒子の如き高倍率に発泡された予備発泡粒子及びこの粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない状態で成形する際の優れた成形性成いはポリエチレン樹脂特有の性質を阻害しない発泡性ポリエチレン樹脂粒子に連するポリエチレン樹脂粒子を得る方法について鋭意研究せる結果、ステレン系単量体をポリエチレン樹脂粒子に対して30乃至100重量%の範囲内で使用し、前記単量体の重合を行い、ポリエチレン樹脂粒子中にポリステレン樹脂を内在せしめておくことにより、従来のポリエチレン樹脂の欠点を全て解消し得ることを知見したのである。即ち本発明は、水性媒質中にポリエチレン樹

脂粒子を分散せしめて懸濁液となし、該懸濁液中に前記粒子に対して30乃至100重量%のステレン系単量体及び該単量体を重合せしめる触媒とを加えて前記単量体を重合せしめることを特徴とするポリエチレン樹脂粒子の製造方法、を要旨とするものである。

本発明方法におけるポリエチレン樹脂は特に制限されるものではなく、通常一般に市販されている何れの成形用ポリエチレン樹脂を使用することができる。エチレンを主として含む共重合体、即ちエチレンと酢酸ビニルの共重合体、エチレンと塩化ビニルの共重合体、エチレンとメタクリレートとの共重合体も同様に使用される。これらのポリエチレン樹脂は球状、ペレット状等の粒子状態であることを必要とする。その大きさは8乃至30メッシュが好適な範囲である。粒子の大きさが余りにも小さい場合は、発泡剤を加えて発泡性ポリエチレン樹脂粒子となした際、内部に含有する発泡剤の散逸も激しく又成形性が阻害されたりし、又大きさが余りにも大きい場合、逆通りの

成形体を得ることができないので好ましくない。

本発明方法においては上記ポリエチレン樹脂粒子は、水性媒質中に分散されて懸濁液とされる。かかる水性媒質としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の水溶性高分子物質、硫酸カルシウム、ピロ硫酸マグネシウム等の水溶性無機物質等の懸濁剤を水に0.01乃至5重量%分散せしめたものが使用される。このような水性媒質中に上記ポリエチレン樹脂粒子を分散せしめて懸濁液となすことにより、該懸濁液中に加えられるスチレン系単量体及び該単量体の触媒の吸収を均一化せしめることができるのである。

本発明方法において使用されるスチレン系単量体としては、スチレン単量体又はスチレンを主成分とするスチレン単量体と共重合可能な単量体との混合物、例えばスチレン単量体とローメチルスチレン、アクリロニトリル、メチルメタアクリレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジビニルベンゼン等の単量体との混合物が用いられる。

に全部加えるよりも徐々に加えた方が均一に分散吸収されるので好ましい。懸濁液中に加えられたスチレン系単量体は、既に分散されているポリエチレン樹脂粒子中に均一に吸収される。

スチレン系単量体の使用量が100重量%を越え、ると、ポリエチレン樹脂中に均一に全部吸収されず、吸収されないスチレン系単量体がそのまゝ重合が進行し、ポリスチレン系樹脂粒子が生成するので好ましくない。又多量にスチレン系単量体を吸収したポリエチレン樹脂は、ポリエチレン樹脂の特有の性質が失われるので好ましくない。

本発明方法でポリエチレン樹脂粒子に吸収されたスチレン系単量体を重合せしめる触媒としては、一般にスチレン系単量体の懸濁重合用触媒として使用されているものがそのまゝ使用されるが、その例を挙げると、ベンゾイル・パーオキシド、ラウロイル・パーオキシド、ターシャリ・ブチル・パーベンゾエート、ターシャリ・ブチル・パービバレート等の有機過酸化化合物、アゾビス・イソブチルニトリル、アゾビス・ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等である。これらの触媒は単独に、又は2種以上併用してもよい。本発明方法において使用するこれらの触媒は、上記スチレン系単量体に溶解または重合反応に支障の来たことのない少量の溶剤、例えばトルエン、1,2-ジクロロプロパン等に溶解せしめて、スチレン系単量体と同時に、又は別々に懸濁液中に加えられる。

しかして上記スチレン系単量体の使用量は、ポリエチレン樹脂粒子の重量に対して30乃至100重量%である。

本発明方法ではスチレン系単量体をポリエチレン樹脂粒子に対して上記範囲内で使用することを1つの特徴としている。即ち20重量%以下の場合では、得られたポリエチレン樹脂粒子に発泡剤を加えて発泡性ポリエチレン樹脂粒子となしたとき、該粒子中に含有された発泡剤を十分に保持することが困難で、このためポリエチレン樹脂粒子を特公昭45-32623号公報に開示されている如く架橋することを要するが、上記範囲内のスチレン系単量体を使用することにより、ポリエチレン樹脂を架橋することなくポリエチレン樹脂粒子中で生成したポリスチレン樹脂により含有された発泡剤の散逸を防止し、発泡剤の保持性が著しく改善され、長時間に亘つて高倍率の予備発泡粒子を得ることができ、さらに成形性の極めて優れたものが得られるという特長を有している。

懸濁液中に加えられるスチレン系単量体は一度

に全部加えるよりも徐々に加えた方が均一に分散吸収されるので好ましい。懸濁液中に加えられたスチレン系単量体は、既に分散されているポリエチレン樹脂粒子中に均一に吸収される。

上記本発明方法により得られたポリエチレン樹脂粒子に発泡性を付与しようとする場合、発泡剤中に前記粒子を浸漬するか、或いは懸濁液中懸濁せしめた後、少量の溶剤と発泡剤とを加える、等の方法により容易に行うことができる。発泡剤としては、生成したポリスチレン樹脂を含有するポリエチレン樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに溶解せしめるにすぎない性質を持つたもので、常温常圧で気体状若しくは液体状のものが使用される。かかる発泡剤としてはn-プロパン、n-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、n-ヘキサン、イソブタン、ネオペンタン、イソペンタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロペンタン

/ 字訂正

等の環式脂肪族炭化水素類、及びメチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロシフルオロメタン、クロロシフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素類を挙げることができる。これらの発泡剤は単独に及び2種以上混合して、特に常圧で気体状のn-ブタン、エチルクロライド、ジクロロシフルオロメタン等を混合して用いると高倍率に発泡することができる。発泡剤の使用量は生成したポリエチレン樹脂粒子に対して3乃至20重量%が最適である。

本発明方法では更に脱色剤、着色剤、帯電防止剤等をスチレン系単量体に溶解せしめて用いることができる。

本発明は上述したように、均一に分散したポリスチレン樹脂を内在したポリエチレン樹脂粒子が得られ、該粒子に発泡剤を加えて発泡性ポリエチレン樹脂粒子となすに当り、発泡性ポリスチレン樹脂粒子を得る方法に準じて行うことができるので、

これに発泡安定性のよいポリスチレン樹脂が内部に均一に分散内在しているので発泡の細いものが得られる、等の種々の作用効果を奏するものである。

以下実施例により更に具体的に説明する。

#### 実施例1

内容積5.6ℓの重合用容器に純水2,000g及び発泡剤としてピロリン酸マグネシウム9g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.4gを加えて水性懸濁液とし、次にこれにポリエチレン樹脂粒子（商品名 ミラソンACE-30N、三井ポリケミカル社製）1,000gを懸濁せしめ、攪拌速度を320 r.p.m. にあわせた。別にベンゾイル・パーオキシド10gとターシャリ・ブチル・パーベニゾエート1gとを1,000gのステレン単量体（前記粒子に対して100重量%）に溶解させて単量体溶液となし、該溶液を85°Cの温度に維持しつつ徐々に滴下して、7時間重合を進め、その後冷却して取出し、酸を加えて懸濁剤を分解し、ポリスチレン樹脂を内在するポリエチレン樹

特開昭49-85187(4)  
従来の発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得る方法の如く、高温で発泡剤を混合せしめる必要が全くなく40乃至60°Cの温度でも十分にポリエチレン樹脂粒子に混合せしめることができる。また特公昭45-32623号公報の実施態様に示されるスチレン系単量体の使用量が20重量%以下、特に9重量%では、得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子を予備発泡時に高倍率に発泡せしめることができるが、発泡剤の保持性が悪く、一定期間放置すると発泡性ポリエチレン樹脂粒子に含有されている発泡剤が散逸し、製造直後のように高倍率に発泡した粒子を得ることができないが、本発明方法で得られたポリエチレン樹脂粒子には30乃至100重量%のポリスチレン樹脂が内在せしめられているため、このポリスチレン樹脂によって、含有された発泡剤を長期間に亘って保持し得ることができ、したがって発泡剤の散逸は少く一定期間放置後でも高倍率に発泡せしめることができる。又ポリエチレン樹脂粒子のみでは、これを発泡すると非常に気泡の粗いものが得られるが、

樹脂粒子を得た。粉末の生成量は0.9重量%であった。

#### 実施例2

実施例1において、ポリエチレン樹脂粒子として、商品名ユカロンHE-60三井油化製を1,400gに、ベンゾイル・パーオキシドを6gとターシャリ・ブチル・パーベニゾエートを0.6gに、スチレン単量体の使用量を600gに変更し、重合時間を6時間にした以外、実施例1と同じように重合を行い内部にポリスチレン樹脂を均一含有するポリエチレン樹脂粒子を得た。

#### 実施例3

実施例1により得られたポリエチレン樹脂粒子2,000gを、ピロリン酸マグネシウム9g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.4gを2,000gの水に加えてつくった水性懸濁液中に懸濁せしめ、攪拌速度を320 r.p.m. にあわせた。その後加熱して60°Cの温度になった時点で300gのn-ブタンを圧入した。この状態で約6時間攪拌を継続した後、冷却して取出し、酸を加えて

懸濁剤を分散した。

得られた粒子を24時間放置した後、沸騰水中に2分間浸漬したところ、膨倍率50倍の予備発泡粒子が得られた。この発泡粒子の中央部付近を切断して内部の気泡状態を観た結果、1mm当り80~150個の気泡数を有する微細なものであった。

この発泡粒子を400×400×50mmの大きさをする型類し得るが密閉し得ない、及び多数の小孔が穿設された型筒中に充填し、0.8気圧の水蒸気を前記小孔より注入し、1分間加熱した後、2分間冷却して取出した。得られた成形体の比重は0.020で、外観美麗のものであった。この成形体を破断したところ粒子内で破断する各粒子が完全に融着したものであった。

出願人 積水化成工業株式会社  
代表者 福本正雄

6. 前記以外の発明者

(1) 発明者

住所 伊予県喜多郡下見1336番地  
積水地和堂  
氏名 北 高 儀 男